

关于露蕊乌头系统位置的植化资料

肖培根 陈迪华 宋维良

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

摘要 从露蕊乌头全草中分离及鉴定出 4 种二萜生物碱: talatizamine, 14-acetyltalatizamine, condelphine 及 isotalatizamine。根据现有的植化资料, 其系统位置似更接近于林地乌头及塔拉斯乌头。

关键词 露蕊乌头; 二萜生物碱; 系统位置

一、前言

露蕊乌头 (*Aconitum gymnanthum* Maxim.) 是乌头属中形态比较特殊的种。它具有一年生的习性; 叶掌状全裂, 一回裂片细裂; 萼片有长爪, 上萼片船形; 花瓣的瓣片顶部有分泌组织, 无距, 唇大, 扇形, 边缘有小齿; 心皮 6—13 枚; 种子密生横翅。最初, Stapf 根据它建立了露蕊乌头组 Sect. *Gymnaconitum* Stapf (in Ann. Bot. Gard. Calc. 10:178, 1905.), 此后, Rapaics 提升为亚属 Subgen. *Gymnaconitum* (Stapf) Rapaics (in Növ. Közl. 6:139, 1907.), 并为多数学者采纳^[1,11], 认为在系统位置方面它是乌头属中进化程度最高的种类。

从化学分类的观点出发, 植化资料往往可以给系统安排提供有价值的佐证。然而, 关于露蕊乌头的植化研究却是一个空白。为此, 我们进行了本项研究。

二、实验结果

露蕊乌头全草 (1981 年 8 月采于拉萨附近) 319 g 的乙醇提取物, 以 2% HCl 转溶后过滤; 滤液 (pH 1—2) 用乙醚提取; 所余水层用浓氨水调至 pH 8, 再用氯仿提取。得到的氯仿提取物 (5.62 g) 经中性氧化铝柱层析 (氯仿洗脱) 及制备薄层层析, 分得 4 个生物碱成分: talatizamine (I)^[12], 14-acetyltalatizamine (II)^[14], condelphine (III)^[14] 和 isotalatizidine^[14]。

I (310mg), $C_{24}H_{39}NO_5$ (高分辨质谱, 下同), 熔点 137—140°C (文献^[12] 138—139°C)。质谱 m/e (%), 421 (M^+ , 5), 406 ($M^+ - CH_3$, 15), 390 ($M^+ - OCH_3$, 100); 红外光谱 (KBr) cm^{-1} , 3420 (OH), 1096 (C—O)。I 与已知样品 talatizamine^[12] 对比 (混熔点、红外光谱、质谱), 鉴定为相同化合物。

II (60mg), $C_{26}H_{41}NO_6$, 无定形粉状物, 质谱 m/e (%), 463 (M^+ , 3), 448 ($M^+ - CH_3$, 2), 432 ($M^+ - OCH_3$, 100); 红外光谱 (KBr) cm^{-1} , 3580 (OH), 1740, 1230 (OCOCH₃), 1090 (C—O)。II 和 I 的单乙酰衍生物 (醋酐/吡啶) 显示为相同化合物 (Rf 值、红外光谱、质谱), 证明 II 为 14-acetyltalatizamine (II)^[14]。

III (60 mg), 根据以下数据鉴定为 condelphine: $C_{25}H_{39}NO_6$, 熔点 156—158°C (文献^[14]

158—159℃); 质谱 m/e (%), 449(M^+ , 7), 432 ($M^+ - OH$, 100); 红外光谱 (KBr) cm^{-1} , 3462, 3150 (OH), 1735, 1235 ($OCOCH_3$)。III 的乙酰化(酯酐/吡啶)生成 monoacetylcondelphine (V), 熔点 114—116℃ (己烷), [文献^[8] 114.5—117℃] 质谱 m/e (%), 491(M^+ , 2), 432 ($M^+ - OCOCH_3$, 100)。III 的高氯酸盐, 熔点 210—212℃ (分解) (文献^[10] 209—210℃)。

IV (130 mg), $C_{23}H_{37}NO_5$, 未能结晶, 质谱 m/e (%) 407 (M^+ , 7), 390 ($M^+ - OH$, 100); 红外光谱 (KBr) cm^{-1} , 3420 (宽, 缔合 OH), 1102 (C—O)。IV 的二乙酰衍生物(酯酐/吡啶) diacetylisotalatizidine, 显示的 R_f 值及红外光谱与上面制备的 monoacetylcondelphine (V) 完全一致, 指明 IV 为 isotalatizidine (IV)^[9]。

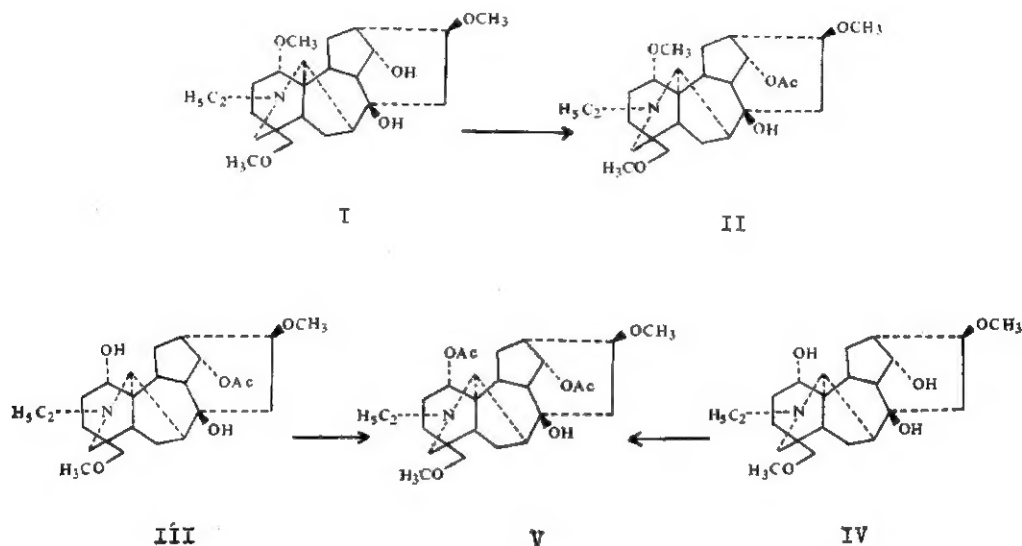


图1 露蕊乌头中4种生物碱的化学结构及转化关系

Fig. 1 The Chemical structure of the four Alkaloids in *A. gymnantrum* and their relationship

三、讨 论

现将从露蕊乌头中已分离得到的4种 C_{19} -二萜生物碱及文献中含有这4种碱的乌头属植物如表1。由于双酯类碱可能是 C_{19} -二萜生物碱生物合成过程中的后期二次代谢产物, 在一定程度上也是反映植物进化程度的植化指标, 一并综合在表内。

从现有的化学资料来分析, 露蕊乌头中的碱成分为含有中等数目氧化基的 C_{19} -二萜生物碱, 以醇胺及单乙酰酯的形式存在; 从植物化学分类的观点衡量, 它的演化水平尚不及乌头亚属乌头组中的乌头系(包括乌头 *A. carnichaeli* 及日本乌头 *A. japonicum*) 和短柄乌头系的一些植物为高, 因为后两个系的植物主要含双酯类二萜生物碱^[3]。从表1可以看出, 露蕊乌头在化学成分上, 与林地乌头 *A. nemorum* M. Pop. 及塔拉斯乌头 *A. talassicum* M. Pop. 较为接近。但是, 从化学观点来看, 露蕊乌头似乎并不是乌头属中进化水平最高的类群。

表 1 含有 I、II、III、IV 乌头碱型双酯类的乌头属植物

Table 1 Plants of *Aconitum* containing I, II, III, IV and aconitine-type diesters

植 物 plant	生物碱 Alkaloid					文献 Refer- ence
	I	II	III	IV	乌头碱型双酯类 Diester-diterpene alkaloids	
露蕊乌头 <i>Aconitum gymnanthum</i>	++	+	+	++	—	[12]
拟黄花乌头 <i>A. anthoroideum</i>			++		—	
林地乌头 <i>A. nemorum</i> (<i>A. tranzschelii</i>)	++	+		+	—	[6,8,12]
塔拉斯乌头 <i>A. talassicum</i>	++			+	—	[13, 14]
乌头 <i>A. carmichaeli</i>	+	+		+	++	[7]
日本乌头 <i>A. japonicum</i>	+			+	++	[4]

++ 表示含量较高

Major component

+表示存在

Minor component

—表示未检出

Not detected

参 考 文 献

- [1] 王文采, 1979: 毛茛科, 中国植物志, 27: 324.
- [2] 王铎鹏, 1981: 乌头属和翠雀属植物中生物碱化学研究概况, 药学报, 16 (12): 943—959.
- [3] 肖培根等, 1983: 中国乌头属植物的根部形态与亲缘、成分和毒性间的相关性, 药物分析杂志, 3(5): 276.
- [4] 坂井进一郎等, 1979: 高尾(東京都)产 *Aconitum japonicum* 的生物碱, 药学杂志(日), 99: 647.
- [5] 陈迪华等, 1982: 大渡乌头根生物碱, 中草药, 13: 8.
- [6] Abubakirov, N. K. et al., 1959: Investigation of *Aconitum nemorum* Alkaloids, *J. Gen. Chem. USSR*, 29: 2418.
- [7] Konno, C. et al., 1982: Structure of Senbusine A, B and C, Diterpenic Alkaloids of *Aconitum carmichaeli* root from China, *J. Natural Products*, 45: 128.
- [8] Pakhomova, M. G., in Vvedensky, A. I. (ed.), 1972: *Opredelitel' Rastenii Srednei Azii, kriticheskii Konspekt Flory, Izdatel' stvo "Fan", Tashkent*, 3: 181—188.
- [9] Pelletier, S. W. et al., 1967: The Structures of Condelphine, Isotalatizidine, and Talatizidine, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 4146.
- [10] Rabinovich, M. S. et al., 1942: Alkaloids of Species of *Delphinium*. II. Condelphine from *Delphinium confusum* var. Pop., *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)* 12: 329. (cf. C. A. 37: 30985, 1943)
- [11] Tamura, M., 1966: Morphology, Ecology and Phylogeny of the Ranunculaceae VI., *Sci. Rep. Osaka University*, 15: 31.
- [12] Tel'nov, V. A. et al., 1971: Alkaloids of *Aconitum tranzschelii* and *A. anthoroideum*, *Chemistry of Natural Compounds (USSR)*, (3): 366.
- [13] Yunosov, S. Yu. et al., 1954: Investigation of Alkaloids from *Aconitum talassicum*, *Dokl. Akad. Nauk. Uzbekskoi SSR*, (2): 21.
- [14] ———, 1954: The Alkaloids of *Aconitum talassicum* M. Pop., *J. Gen. Chem. USSR*, 24: 2207.

PHYTOCHEMICAL EVIDENCE RELATED TO THE PHYLOGENY OF ACONITUM GYMNANDRUM MAXIM.

XIAO PEI-GEN CHEN DI-HUA SONG WEI-LIANG

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing)

Abstract From the whole plant of *Aconitum gymnandrum* Maxim., four diterpene alkaloids have been isolated and identified: talatizamine, 14-acetyltalatizamine, condelphine and isotalatizidine. Thus the species investigated, belonging to the monotypic subgenus *Gymnaconitum* (Stapf) Rapaics, seems to be phytochemically closely related to *A. nemorum* M. Pop. and *A. talassicum* M. Pop. From the phytochemical point of view however, *A. gymnandrum* does not seem to be the most advanced species within the genus *Aconitum*.

Key words *Aconitum gymnandrum*; Diterpene alkaloids; Phylogeny